Environment Canada Environnement Canada

National Interlaboratory Quality Control Study No. 33

Sulphate in Coloured Waters

V. Cheam and A.S.Y. Chau

REPORT SERIES NO. 75

INLAND WATERS/LANDS DIRECTORATE
NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE
CANADA CENTRE FOR INLAND WATERS
BURLINGTON, ONTARIO, 1987

(Disponible en français sur demande)

Published by authority of
the Minister of the Environment

©Minister of Supply and Services Canada 1987

Cat. No. En 36-508/75E

ISBN 0-662-15451-7

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
MANAGEMENT PERSPECTIVE	vi
LIST OF SYMBOLS	vii
INTRODUCTION	1
STUDY DESIGN	1
EXPERIMENTAL	1
Chemicals	1
Sample preparation	1
Analyses	1
DATA EVALUATION	1
RESULTS AND DISCUSSION	2
Combined analytical data	2
Methodology comparison	4
Ranking and systematic errors	8
CONCLUSION	9
ACKNOWLEDGMENTS	10
OTHER REPORT SERIES PUBLICATIONS ON NATIONAL INTERLABORATORY STUDIES	10
INTERLABORATORY STUDIES IN PROGRESS	11
REFERENCES	11
APPENDIX. List of participants	12

Tables

1. Description of samples	1
2. Combined sulphate results	4
3. Ion chromatographic results	5
4. MTB colorimetric results	5
5. Calmagite colorimetric results	5
6. Turbidimetric results	6
7. Gravimetric results	6

Tables (Cont.)

Page

8. Thorin titration results 6
9. Results by other methods 6
10. IC ranking results 9
11. MTB ranking results 9
12. Turbidity ranking results 9
13. Gravimetry ranking results 9
14. Ranking results for other methods 9

Illustrations

Figure 1. Paired-sample plot for samples 1 and 2 2
Figure 2. Paired-sample plot for samples 1 and 4 3
Figure 3. Paired-sample plot for samples 4 and 5 3
Figure 4. Comparison of the design value with median values in paired samples 1 and 2 determined by various methodologies 7
Figure 5. Comparison of the design value with median values in paired samples 1 and 4 determined by various methodologies 7
Figure 6. Comparison of the design value with median values in paired samples 4 and 5 determined by various methodologies 8

Abstract

This report describes an interlaboratory comparison study for the analysis of SO_4 in organic contaminated coloured waters. Some 70 Canadian laboratories participated in the analysis of five unpreserved water samples. Because of the interference from coloured matter in the waters, some methodologies, in particular the methyl thymol blue colorimetry, were identified as producing results that were biased high. Some other methodologies performed well, particularly ion chromatography.

Résumé

Ce rapport est une étude comparative interlaboratoires du dosage du SO_4 dans des eaux colorées à contamination organique. Quelque 70 laboratoires canadiens ont participé à cette étude qui a porté sur cinq échantillons d'eau non stabilisés. À cause de la présence de matières colorées dans les eaux, certaines méthodes, en particulier la colorimétrie au bleu de méthylthymol, ont donné des résultats trop élevés. D'autres méthodes ont donné de bons résultats, spécialement la chromatographie d'échange d'ions.

Management Perspective

This national interlaboratory quality control study dealt with the analysis of sulphate in coloured waters. Sulphate data are important in the study of acid rain. Some 70 Canadian laboratories participated in the study. The interferences from coloured matter in the waters caused some methodologies to produce results that were biased high, in particular the methyl thymol blue colorimetry. Other methodologies, however, were less affected by these interferences, in particular the ion chromatography method. The study helped the participants to assess the performance of their laboratories and the methods they used in the analysis of sulphate.

List of Symbols

n Number of results used

$\bar{x}$ Mean value, $\bar{x} = \Sigma x_i/n$

S Standard deviation, $S = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right\}^{1/2}$

R Results with a flag R were statistically determined to be outliers

National Interlaboratory Quality Control Study No. 33
Sulphate in Coloured Waters

V. Cheam and A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

The analysis of sulphate (SO_4) in coloured waters has recently created a great deal of discussion and concern.[1-8] This is due partly to its importance in the study of acid rain, and partly because data generated by different analytical methods are not always compatible because of interference from coloured matter in the waters. This intercomparison study offered participants an opportunity to analyze coloured waters and to assess their methods and data against those of other laboratories.

STUDY DESIGN

This study involved five test samples of natural and spiked natural waters (Table 1). The waters were filtered and unpreserved, and the participants were instructed to store the test samples at 4°C until analysis. Each laboratory chose its own analytical method, but was encouraged to use more than one method.

Table 1. Description of Samples

Sample number	Type of sample
1	Spiked natural water
2	Mixture of natural waters
3	Natural water (sand pond)
4	Spiked natural water
5	Spiked natural water

EXPERIMENTAL

Chemicals

Reagent grade chemicals used (Na_2SO_4, Na_2CO_3, and $NaHCO_3$) were purchased from the J.T. Baker Chemical Company.

Sample Preparation

All containers, glassware, and plasticware were cleaned, rinsed with hot tap water and deionized distilled water, and stored with deionized distilled water for several weeks before use.[9]

The waters were collected from the Ontario and Atlantic regions and filtered through 0.45-μm filter paper. Spiked waters and mixed waters were prepared from the individual regional waters in large polyethylene containers. Each water was homogenized and subsampled into 200-mL plastic test bottles. Five percent of the test samples were selected randomly and analyzed for confirmation of sample homogeneity and integrity.

Analyses

Several participants used more than one analytical method for sulphate analysis. Thirty-one laboratories used ion chromatography (IC), and 17 used methyl thymol blue (MTB) colorimetry. Other methods used were: calmagite colorimetry (1 laboratory); turbidimetry (10 laboratories); gravimetry (7 laboratories); Thorin titration (1 laboratory); colour-corrected MTB (1 laboratory); pretreatment of samples by UV/H_2O_2 oxidation followed by MTB analysis (1 laboratory); and inductively coupled argon plasma (ICAP) (1 laboratory).

DATA EVALUATION

The median value for each sample was determined using all data (except the "less than" values) reported by the participants. The mean and standard deviation were calculated after rejection of outliers (identified as R on Tables 3 to 7) using Grubbs' procedure.[10] The results of each sample from all the laboratories were ranked according to Youden.[11] All the results were evaluated using the flagging technique[12] as applied in our other quality assurance (QA) programs for the Long Range Transport of Airborne Pollutants (LRTAP) and the International Joint Commission (IJC). By this technique, the results are classified into five categories: unflagged, L (low), VL (very low), H (high), and VH (very high), based on comparison with the medians. Since medians are often good estimates of the true values in unknown samples, the flagging technique provides some

evaluation of each result based on median values. Thus, the most accurate results are those that are not flagged, whereas the VH or VL results are farther away from the medians and are interpreted as less accurate.

The ranking procedure[11,12] also assesses simultaneously the results of all samples analyzed by the same methodology to determine laboratories with pronounced systematic errors. The optimal values used in the ranking process were 2.00 for the Lower Limit for Use of Basic Acceptable Error (LLBAE), 0.76 for Basic Acceptable Error (BAE), and 0.20 for Concentration Error Increment (CEI).

Another data evaluation technique used in this study was based on Youden's paired-sample technique[13] by assessing the paired analytical results and their medians against design values. The latter values were estimated from the many in-house analyses and investigations including multiple standard additions,[8] colour, and organic carbon removal.

RESULTS AND DISCUSSION

Combined Analytical Data

Table 2 presents the combined data reported by the participants and the corresponding sample statistics—mean, standard deviation, and median—along with design value. As can be seen, standard deviation for each sample is large, indicating data incompatibility.

The data incompatibility is clearly evident when the data are graphically presented as paired-sample plots in Figures 1 to 3. The results are very scattered and have quite a large range. Thus the design values are used and are represented by two perpendicular segments in each figure. The segments represent ±10% range of the design values.

Each of Figures 1 to 3 shows that the combined data could be represented by a 45° line passing through the intersection of the two segments. This behaviour indicates

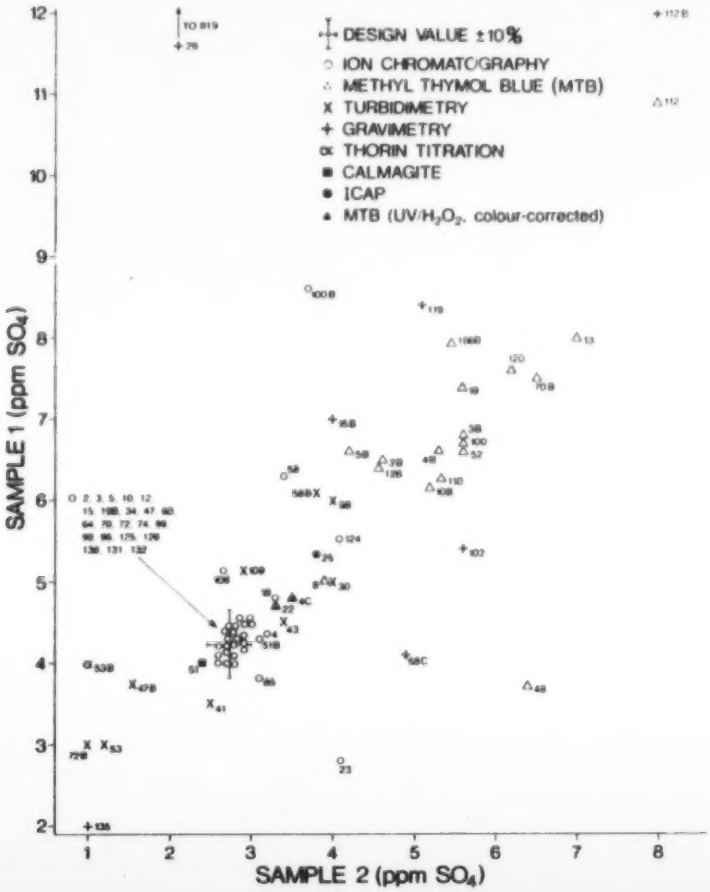

Figure 1. Paired-sample plot for samples 1 and 2.

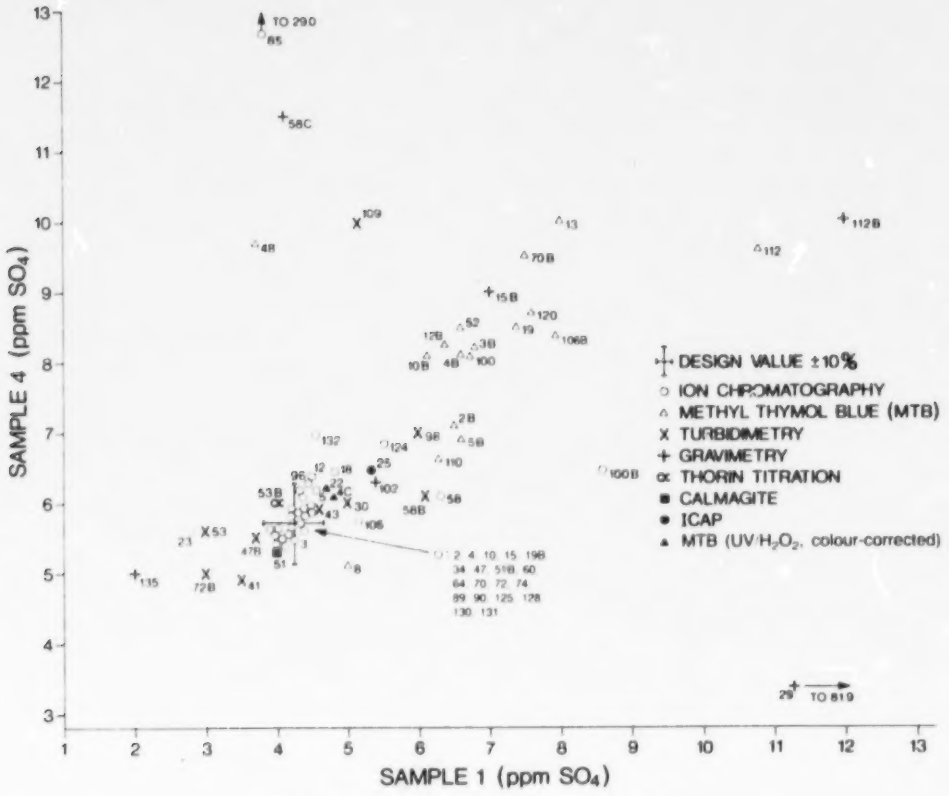

Figure 2. Paired-sample plot for samples 1 and 4.

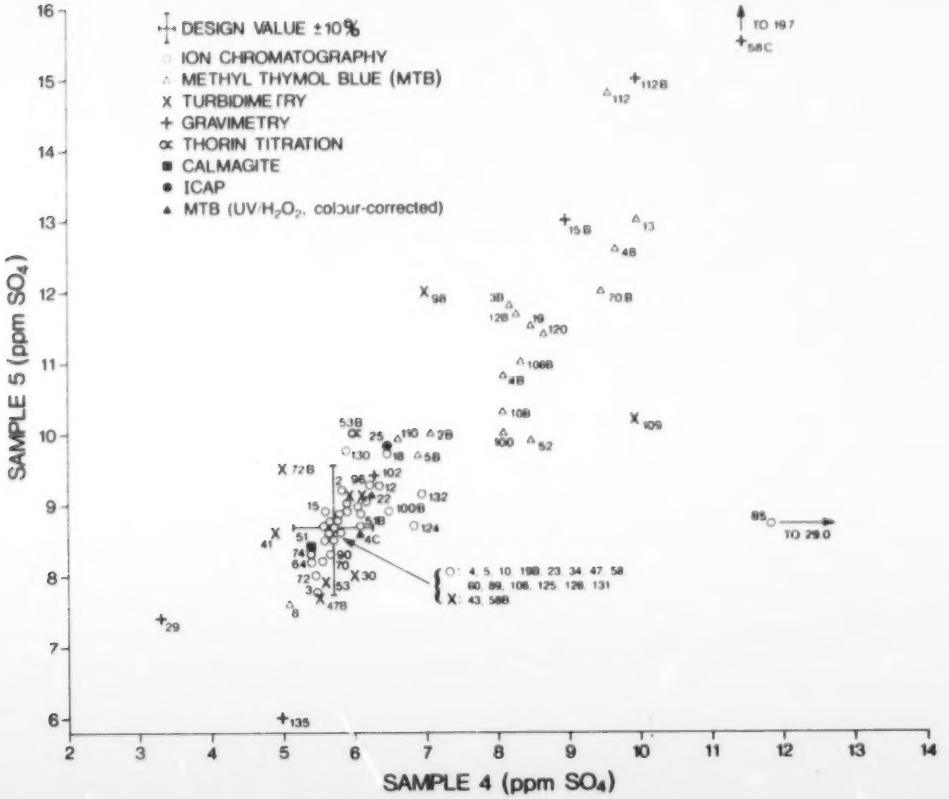

Figure 3. Paired-sample plot for samples 4 and 5.

that some methods and/or some laboratories have produced precise but biased results. The bias and the assessment of each methodology will be discussed below in more detail.

Table 2. Combined Sulphate Results*

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2	4.45	2.8	2.3	5.85	9.2
2B	6.5	4.6	5.4	7.1	10.0
3	4.25	2.91	2.47	5.48	7.76
3B	6.8	5.6	7.1	8.2	11.8
4	4.36	3.19	2.45	6.07	8.97
4B	6.6	5.3	6.4	8.1	10.8
4C	4.8	3.5	3.6	6.1	8.7
5	4.55	2.85	2.44	6.19	9.04
5B	6.6	4.2	4.4	6.9	9.7
8	5.0	3.9	4.4	5.1	7.6
10	4.21	2.7	2.05	5.65	8.77
10B	6.15	5.19	6.40	8.10	10.3
12	4.48	2.92	2.42	6.38	9.25
12B	6.39	4.55	5.60	8.24	11.7
13	8.0	7.0	9.0	10.0	13.0
15	4.2	2.7	2.2	5.6	8.9
15B	7.0	4.0	5.0	9.0	13.0
18	4.81	3.29	3.05	6.44	9.71
19	7.4	5.6	7.4	8.5	11.5
19B	4.3	2.7	2.4	5.7	8.5
22	4.7	3.3	3.0	6.2	9.1
23	2.8	4.1	2.4	5.6	8.5
25	5.34	3.79	3.36	6.45	9.84
26	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
29	81.9	2.1	1.6	3.3	7.4
30	5.0	4.0	5.0	6.0	8.0
34	4.27	2.89	2.48	5.79	8.78
41	3.5	2.5	2.0	4.9	8.6
43	4.5	3.4	2.8	5.9	9.0
47	4.2	2.9	3.3	5.9	9.0
47B	3.75	1.55	0.4	5.5	7.75
48	3.7	6.4	8.2	9.7	12.6
51	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
51B	4.3	3.1	2.5	6.1	8.7
52	6.6	5.6	7.1	8.5	9.9
53	3.0	1.2	0.9	5.6	7.9
53B	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
58	6.3	3.4	3.0	6.1	8.9
58B	6.1	3.8	2.2	6.1	9.1
58C	4.1	4.9	4.9	11.5	19.7
60	4.39	2.78	2.35	5.68	8.77
64	4.0	2.6	2.2	5.4	8.3
70	3.99	2.8	2.44	5.54	8.20
70B	7.5	6.5	8.0	9.5	12.0
72	4.0	2.65	2.25	5.45	8.0
72B	3.0	1.0	1.0	5.0	9.5
74	4.1	2.8	2.8	5.4	8.3
85	3.8	3.1	2.5	29.0	8.7

* After the study had been closed and the data analyzed and plotted, two other laboratories reported the following data, very good data, by IC methodology.

Lab 31	4.2	2.8	2.8	5.8	8.8
Lab 111	4.3	2.8	2.4	5.9	8.8

Table 2. Continued

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
89	4.34	2.72	2.33	5.61	8.5
90	4.03	2.62	2.22	5.61	8.26
96	4.42	2.75	2.54	6.23	9.28
98	6.0	4.0	5.0	7.0	12.0
100	6.7	5.6	7.6	8.1	10.0
100B	8.6	3.7	2.5	6.5	8.9
102	5.4	5.6	3.0	6.3	9.4
106	5.14	2.66	2.24	5.74	8.52
106B	7.92	5.46	6.94	8.37	11.0
109	5.14	2.91	1.30	9.97	10.19
110	6.27	5.33	7.0	6.63	9.93
112	10.8	8.0	9.6	9.6	14.8
112B	12.0	8.0	10.0	10.0	15.0
119	8.4	5.1	<2.0	<2.0	7.2
120	7.6	6.2	7.8	8.7	11.4
124	5.53	4.08	3.0	6.84	8.7
125	4.34	2.83	2.41	5.81	8.8
128	4.27	2.79	2.33	5.87	8.97
130	4.44	2.94	2.53	5.87	9.76
131	4.2	2.7	2.1	5.6	8.7
132	4.55	2.95	2.5	6.95	9.15
135	2.0	1.0	4.0	5.0	6.0
Total labs	70	70	70	70	70
Results used, n	69	69	68	68	69
Mean, $\bar{x}$	6.37	3.71	3.79	7.01	9.65
Std. dev., S	9.39	1.55	2.31	3.13	2.07
Median	4.55	3.19	2.54	6.10	9.00
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Methodology Comparison

The ion chromatography data are presented in Table 3 along with their statistics and the design values. The suspected results are flagged with R, VH, VL, H, and L as explained in the section Data Evaluation. For each sample, the mean and median agree well with the design value, indicating good performance by most laboratories and good accuracy by the IC methodology.

The MTB colorimetric results are presented in Table 4. The means and medians clearly indicate that the MTB results are biased high, which confirms previous findings.[3,8] Table 5 gives the calmagite colorimetric results, which are close to, but consistently lower than, the design values. Only one laboratory used this method.

The turbidimetric results appear in Table 6 and indicate fairly good agreement with the design values, although the imprecision is generally quite high. The gravimetric data (Table 7) are very imprecise, and the means and medians indicate consistently high results. Table 8 presents the Thorin titration results, which are much closer to design values than MTB results. Table 9 combines the results by other methods: the MTB method with colour correction, the MTB method with UV/H_2O_2 sample pretreatment, and the ICAP (inductively coupled argon plasma) method. The results by these methods were slightly higher than the design values.

Table 3. Ion Chromatographic Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2	4.45	2.8	2.3	5.85	9.2
3	4.25	2.9	2.47	5.48	7.76
4	4.36	3.19	2.45	6.07	8.97
5	4.55	2.85	2.44	6.19	9.04
10	4.21	2.7	2.05	5.65	8.77
12	4.48	2.92	2.42	6.38	9.25
15	4.2	2.7	2.2	5.6	8.9
18	4.81	3.29	3.05	6.44	9.71
19B	4.3	2.7	2.4	5.7	8.5
23	2.8 L	4.1 R, H	2.4	5.6	8.5
34	4.27	2.89	2.48	5.79	8.78
47	4.2	2.9	3.3 H	5.9	9.0
51B	4.3	3.1	2.5	6.1	8.7
58	6.3 R, VH	3.4	3.0	6.1	8.9
60	4.39	2.78	2.35	5.68	8.77
64	4.0	2.6	2.2	5.4	8.3
70	3.99	2.8	2.44	5.54	8.20
72	4.0	2.65	2.25	5.45	8.0
74	4.1	2.8	2.8	5.4	8.3
85	3.8	3.1	2.5	29.0 R, VH	8.7
89	4.34	2.72	2.33	5.61	8.5
90	4.03	2.62	2.22	5.61	8.26
96	4.42	2.75	2.54	6.23	9.28
100B	8.6 R, VH	3.7	2.5	6.5	8.9
106	5.14	2.66	2.24	5.74	8.52
124	5.53 H	4.08 R, H	3.0	6.84	8.7
125	4.34	2.83	2.41	5.81	8.8
128	4.27	2.79	2.33	5.87	8.97
130	4.44	2.94	2.53	5.87	9.76
131	4.2	2.7	2.1	5.6	8.7
132	4.55	2.95	2.5	6.95	9.15
Total labs	31	31	31	31	31
Results used, n	31	31	31	31	31
Mean, $\bar{x}$	4.30	2.89	2.47	5.90	8.77
Std. dev., S	0.45	0.25	0.28	0.41	0.44
Median	4.30	2.83	2.44	5.81	8.77
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Table 4. MTB Colorimetric Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2B	6.5	4.6	5.4	7.1	10.0
3B	6.8	5.6	7.1	8.2	11.8
4B	6.6	5.3	6.4	8.1	10.8
5B	6.6	4.2	4.4 VL	6.9	9.7
8	5.0	3.9 L	4.4 VL	5.1 R, VL	7.6 L
10B	6.15	5.19	6.40	8.10	10.3
12B	6.39	4.55	5.60	8.24	11.7
13	8.0	7.0	9.0 H	10.0	13.0
19	7.4	5.6	7.4	8.5	11.5
48	3.7 R, VL	6.4	8.2	9.7	12.6
52	6.6	5.6	7.1	8.5	9.9
70B	7.5	6.5	8.0	9.5	12.0
100	6.7	5.6	7.6	8.1	10.0
106B	7.92	5.46	6.94	8.37	11.0
110	6.27	5.33	7.0	6.63	9.93
112	10.8 R, VH	8.0 VH	9.6 H	9.6	14.8 H
120	7 6	6.2	7.8	8.7	11.4
Total labs	17	17	17	17	17
Results used, n	17	17	17	17	17
Mean, $\bar{x}$	6.80	5.59	6.96	8.39	11.06
Std. dev., S	0.78	1.03	1.44	0.98	1.61
Median	6.60	5.60	7.10	8.24	11.00
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Table 5. Calmagite Colorimetric Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
51	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Total labs	1	1	1	1	1
Results used, n	1	1	1	1	1
Mean, $\bar{x}$	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Std. dev., S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Median	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

To clearly illustrate the methodology comparison, the design value and the median values of each methodology are plotted for samples 1 and 2 in Figure 4. Each design value is presented by a segmented line representing ±10% range. The intersection of the two segmented lines thus represents the design values and is taken as the centre of the oval shown on the figure. If the oval defines the acceptability limit, it is clear that the !C and turbidimetry methodologies perform acceptably, with the calmagite method being just outside the limit.

Table 6. Turbidimetric Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
26	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0 VL
30	5.0	4.0 H	5.0 VH	6.0	8.0
41	3.5	2.5	2.0	4.9	8.6
43	4.5	3.4	2.8 H	5.9	9.0
47B	3.75	1.55 L	0.4 VL	5.5	7.75
53	3.0	1.2 VL	0.9	5.6	7.9
58B	6.1	3.8	2.2	6.1	9.1
72B	3.0 L	1.0 VL	1.0 L	5.0	9.5
98	6.0 H	4.0 H	5.0 VH	7.0	12.0 R, VH
109	5.14	2.91	1.30	9.97 R, VH	10.19
Total labs	10	10	10	10	10
Results used, n	9	9	9	9	9
Mean, $\bar{x}$	4.44	2.71	2.29	5.75	8.75
Std. dev., S	1.20	1.21	1.70	0.67	0.86
Median	4.50	2.91	2.00	5.90	9.00
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Table 7. Gravimetric Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
15B	7.0	4.0	5.0	9.0 VH	13.0 VH
29	81.9 R, VH	2.1 VL	1.6 VL	3.3 VL	7.4
58C	4.1 VL	4.9	4.9	11.5 VH	19.7 VH
102	5.4	5.6	3.0 L	6.3	9.4
112B	12.0 VH	8.0 VH	10.0 VH	10.0 VH	15.0 VH
119	8.4	5.1	<2.0	<2.0 VL	7.2
135	2.0 VL	1.0 VL	4.0	5.0	6.0 VL
Total labs	7	7	7	7	7
Results used, n	7	7	7	7	7
Mean, $\bar{x}$	6.48	4.39	4.75	7.52	11.10
Std. dev., S	3.50	2.31	2.87	3.16	5.01
Median	7.00	4.90	4.45	7.65	9.40
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Table 8. Thorin Titration Results

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
53B	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Total labs	1	1	1	1	1
Results used, n	1	1	1	1	1
Mean, $\bar{x}$	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Std. dev., S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Median	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Table 9. Results by Other Methods*

Laboratory number	Sample results (mg/L)				
	1	2	3	4	5
4C	4.8	3.5	3.6	6.1	8.7
22	4.7	3.3	3.0	6.2	9.1
25	5.34	3.79	3.36	6.45	9.84
Total labs	3	3	3	3	3
Results used, n	3	3	3	3	3
Mean, $\bar{x}$	4.95	3.53	3.32	6.25	9.21
Std. dev., S	0.34	0.25	0.30	0.18	0.58
Median	4.80	3.50	3.36	6.20	9.10
Design	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

* Lab 4C = colour-corrected results by MTB.
Lab 22 = results on samples pretreated by UV/H_2O_2 followed by MTB analysis.
Lab 25 = results by ICAP (inductively coupled argon plasma).

Two additional paired-sample plots were made (Figs. 5 and 6). It is clear from these three figures that the IC and turbidimetry methodologies perform well, as they are consistently within the acceptability limits. It should be noted, however, that the turbidimetric results, although acceptable, are quite imprecise (Table 6), particularly

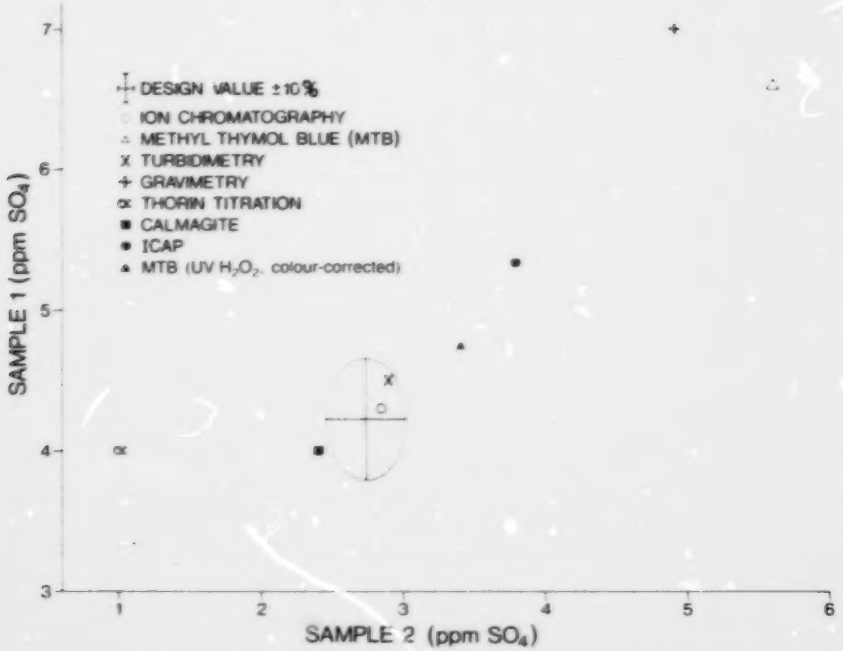

Figure 4. Comparison of the design value with median values in paired samples 1 and 2 determined by various methodologies.

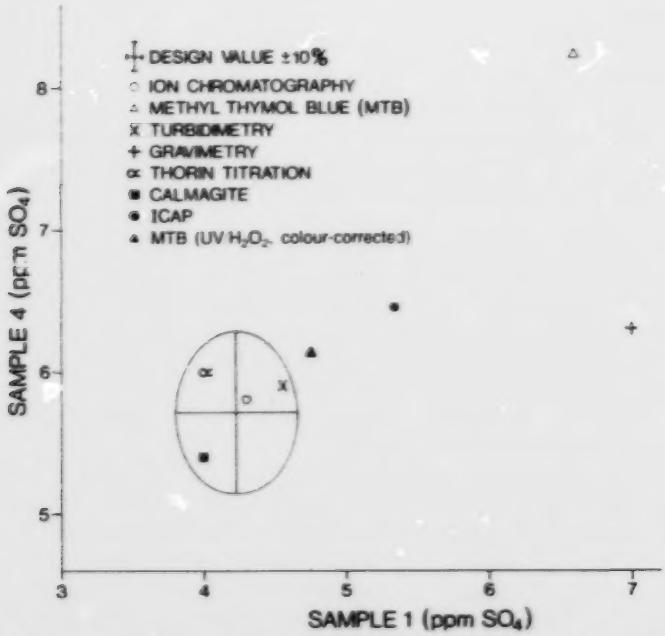

Figure 5. Comparison of the design value with median values in paired samples 1 and 4 determined by various methodologies.

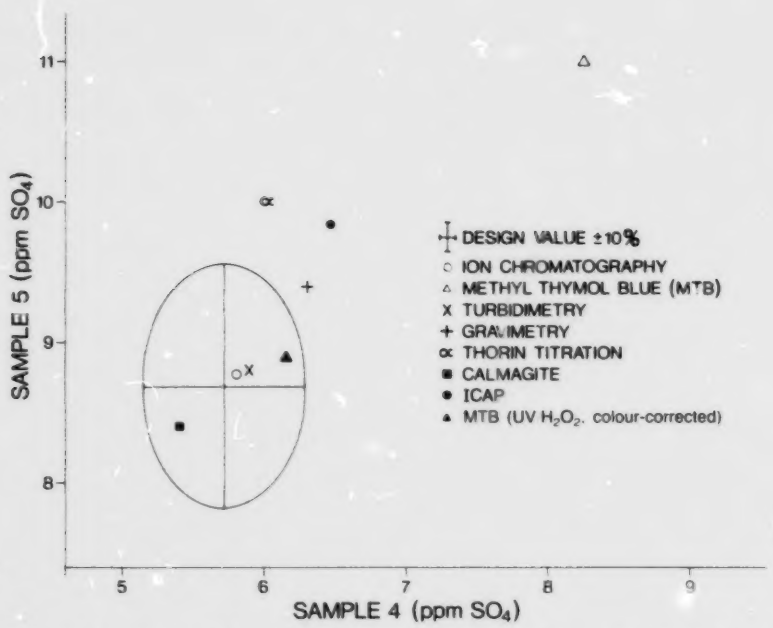

Figure 6. Comparison of the design value with median values in paired samples 4 and 5 determined by various methodologies.

compared with the IC results. Thus, from the standpoint of data reliability, which requires both good precision and accuracy, IC is superior to turbidimetry.

The calmagite method, used by laboratory No. 51, also performed well as two out of three points are within the acceptability limit (Figs. 5 and 6). The Thorin titration method and the MTB (UV/H_2O_2 pretreatment and colour-corrected) methods also produced some promising results. It is interesting to note that the titration results were more random than the corrected MTB results, the latter being consistently at the upper right quadrant of the design value axes (Figs. 4 to 6).

The three figures clearly show the high bias characteristic of the unmodified MTB method, as all the points are at the upper right-hand corner far away from the ovals. The figures also indicate that the gravimetric method is biased high, in particular at lower SO_4 levels (Figs. 4 and 5). At higher levels (Fig. 6), the gravimetric method has its points very close to the acceptability limit. This seems to support the fact that the method is capable of producing accurate results at high concentrations.[14] The ICAP method gives consistently high results, though not as high as MTB results.

Ranking and Systematic Errors

The results for each type of methodology are assessed by the ranking procedure.[11,12] Table 10 gives the ranking results of IC analytical data. Laboratory No. 18 was assessed to have positive systematic errors (high results) even though none of its sample results was flagged (Table 3). This is because each result is slightly but consistently high. This phenomenon was also observed in other studies.[15,16] Likewise, laboratories Nos. 64 and 72 were assessed as having negative systematic errors (low results), even though not a single one of their results was flagged (Table 3).

The ranking results of MTB data (Table 11) show laboratory No. 8, flagged five times in Table 4, to have negative systematic errors. Laboratory No. 13 (flagged once) and laboratory No. 112 (flagged five times) were shown to have positive systematic errors. The ranking results of turbidimetric data (Table 12) show that laboratory No. 98, with five flags shown in Table 6, has positive systematic errors.

The ranking results of gravimetric data, although showing many flags, do not indicate that the laboratories have systematic errors (Table 13). The data of other methods (Table 14) have no flags or do not show systematic errors. The results by calmagite and Thorin titration methods were not ranked because only single results were available.

Table 10. IC Ranking Results

Laboratory number	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Bias
2	89.0	17.80	5	
3	56.0	11.2	5	
4	106.5	21.3	5	
5	108.0	21.6	5	
10	45.0	9.0	5	
12	114.0	22.8	5	
15	46.0	9.2	5	
18	141.0	28.2	5	High
19B	55.5	11.1	5	
23	59.5	11.9	5	
34	83.5	16.7	5	
47	103.0	20.6	5	
51B	97.5	19.5	5	
58	129.0	25.8	5	
60	69.5	13.9	5	
64	16.0	3.2	5	Low
70	41.5	8.3	5	
72	19.5	3.9	5	Low
74	55.0	11.0	5	
85	92.5	18.5	5	
89	53.5	10.7	5	
90	26.5	5.3	5	
96	111.0	22.2	5	
100B	130.5	26.1	5	
106	62.0	12.4	5	
124	129.0	25.8	5	
125	81.5	16.3	5	
128	76.0	15.2	5	
130	118.5	23.7	5	
131	37.0	7.4	5	
132	127.0	25.4	5	

Table 11. MTB Ranking Results

Laboratory number	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Bias
2B	22.5	4.5	5	
3B	52.0	10.4	5	
4B	33.5	6.7	5	
5B	16.5	3.3	5	
8	6.5	1.3	5	Low
10B	26.5	5.3	5	
12B	33.0	6.6	5	
13	81.0	16.2	5	High
19	56.0	11.2	5	
48	61.0	12.2	5	
52	42.5	8.5	5	
70B	70.0	14.0	5	
100	44.0	8.8	5	
106B	49.0	9.8	5	
110	25.0	5.0	5	
112	83.0	16.6	5	High
120	63.0	12.6	5	

Table 12. Turbidity Ranking Results

Laboratory number	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Bias
26	1.0	1.0	1	Insufficient data
30	33.0	6.6	5	
41	18.0	3.6	5	
43	29.0	5.8	5	
47B	13.0	2.6	5	
51	12.5	2.5	5	
58B	36.0	7.2	5	
72B	15.5	3.1	5	
98	43.0	8.6	5	High
109	34.0	6.8	5	

Table 13. Gravimetry Ranking Results

Laboratory number	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Bias
15B	22.0	4.4	5	
29	15.0	3.0	-	
58C	24.0	4.8	5	
102	19.0	3.8	5	
112B	31.0	6.2	5	
119	13.0	3.25	5	
135	9.0	1.8	5	

Table 14. Ranking Results for Other Methods*

Laboratory number	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Bias
4C	9.0	1.8	5	
22	7.0	1.4	5	
25	14.0	2.8	5	

* Lab 4C = colour-corrected results by MTB.
Lab 22 = results on samples pretreated by UV/H_2O_2 followed by MTB analysis.
Lab 25 = results by ICAP (inductively coupled argon plasma).

CONCLUSION

This interlaboratory study helped the participants to assess their laboratories and methods in the analysis of sulphate in coloured waters. The ion chromatography methodology as well as turbidimetry and calmagite colorimetry performed acceptably. The turbidimetric results, however, were imprecise. The methyl thymol blue colorimetric results were biased high.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the participation of the managers and analysts of the participating laboratories listed in the Appendix. We also thank P. Lishman and F. Gorrie for their technical help in preparing and distributing the samples.

OTHER REPORT SERIES PUBLICATIONS ON NATIONAL INTERLABORATORY STUDIES

Traversy, W.J., and R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Inland Waters Branch, Department of the Environment, Ottawa.

Wales, R.W., and W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen, and organic carbon. *Report Series No. 19*, Inland Waters Branch, Department of the Environment, Ottawa.

Wales, R.W., and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J., and R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

Wales, R.W., and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J., and R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Report Series No. 30*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J., and R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J., and J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Carron, J.M., and K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Report Series No. 44*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

Carron, J.M., and K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I., and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I., and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I., and J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Aspila, K.I., and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I., and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Agemian, H., and A.S.Y. Chau. 1980. Interlaboratory quality control study No. 24: analysis of eight acid herbicides in natural fresh water. *Report Series No. 67*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Lee, H.B., and A.S.Y. Chau. 1981. National interlaboratory quality control study No. 25: PCBs in wet sediments. *Report Series No. 71*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Cheam, V., and K.I. Aspila. 1980. Interlaboratory quality control study No. 26: arsenic and selenium in water. *Report Series No. 68,* Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Lee, H.B., and A.S.Y. Chau. 1981. National interlaboratory quality control study No. 27: PCBs in naturally contaminated dry sediments. *Report Series No. 72,* Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Cheam, V., and A.S.Y. Chau. 1985. National interlaboratory quality control study No. 29: sodium, potassium, magnesium, calcium and hardness in natural and spiked water samples. *Report Series No. 74,* Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

INTERLABORATORY STUDIES IN PROGRESS

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2.

Aspila, K.I., and H. Agemian. National interlaboratory quality control study No. 28: arsenic and selenium in soils and sediments.

Cheam, V., and A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 30: chloride, sulphate, nitrate and nitrite, reactive silica, and fluoride in natural and spiked water samples.

Lee, H.B., and A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 31: analysis of PCBs in sediment extracts and standard solutions.

Lee, H.B., and A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 32: analysis of OC insecticides.

REFERENCES

1. Kerekes, J., G. Howell, S. Beauchamp, and T. Pollock. 1982. Characterization of three lake basins sensitive to acid precipitation in central Nova Scotia (June, 1979 to May, 1980). Int. Rev. Gesamten Hydrobiol., 67(5): 679-94.
2. Cheam, V., 1982. Special study on soft and coloured waters pertinent to LRTAP watershed study areas—ionic balance, acidity, alkalinity, major ions and physical parameters—IRQC 88 to 91. NWRI Manuscript No. 61, AMD-6-82-VC.
3. Kerekes, J., G. Howell, and T. Pollock. 1984. Problems associated with sulfate determination in coloured, humic waters in Kejimkujik National Park, Nova Scotia (Canada). Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol., 22: 1811-17.
4. Underwood, J.K., R.F. McCurdy, and D. Borgal. 1983. Effects of colour interference on ion balances in Atlantic Canada lake waters using methyl thymol blue sulfate results: Some preliminary observations. In Workshop Proceedings (Kejimkujik Calibrated Catchments Program), ed. J. Kerekes, Life Science Centre, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia (April 26, 1983).
5. Watt, W.D., C.D. Scott, and W.J. White. 1983. Evidence of acidification of some Nova Scotian rivers and its impact on Atlantic salmon, Salmo salar. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 40(12): 462-73.
6. Kerekes, J., and T. Pollock. 1983. Comment on evidence of acidification of some Nova Scotia rivers and its impact on Atlantic salmon, Salmo salar. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 40(12): 2260-61.
7. Underwood, J.K., H.H. Vaughan, J.G. Ogden, III, and C.G. Mann. 1982. Acidification of Nova Scotia lakes II: Ionic balances in dilute waters. Technical Report, Nova Scotia Department of the Environment, Halifax, Nova Scotia.
8. Cheam, V., A.S.Y. Chau, and S. Todd. 1984. Sulfate in coloured waters: Investigation on methodologies data reliability, and approaches for salvaging historical colorimetric data. NWRI Contribution No. 85-95.
9. Cheam, V., and A.S.Y. Chau. 1982. Manual for bimonthly interregional quality control studies. NWRI Manuscript No. 48, AMD-6-82-VC.
10. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1):1.
11. Youden, W.J. 1969. Ranking laboratories by round robin tests. In Precision Measurement and Calibration. Harry H. Ku, ed., NBS Special Publication 300, Vol. 1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., pp. 165-9 to 169-13.
12. Clark, J.L. 1981. Evaluation of performance of laboratories determining water quality constituents through natural water samples whose true values are unknown. In Summary of Conference Presentations, Envirometrics 81, Alexandria, Virginia (April 8-10), pp. 54-55.
13. Youden, W.J. 1969. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. Ind. Qual. Control, 15: 24.
14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1975. 14th Edition, Am. Public Health Assoc., Am. Water Works Assoc., Water Pollut. Control Fed., Washington, D.C.
15. Cheam, V., and K.I. Aspila. 1980. Interlaboratory quality control study No. 26: arsenic and selenium in water. Rep. Ser. No. 68, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.
16. Cheam, V., and A.S.Y. Chau. 1985. National interlaboratory quality control study No. 29: sodium, potassium, magnesium, calcium and hardness in natural and spiked water samples. Rep. Ser. No. 74, National Water Research Institute, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

APPENDIX

LIST OF PARTICIPANTS

Agriculture Canada

Newfoundland Forest Research Centre, St. John's, Newfoundland

Environment Canada

Environmental Conservation Service
- Atlantic Region, Water Quality Branch Laboratory, Moncton, New Brunswick
- National Hydrology Research Institute, River Road Laboratory, Ottawa, Ontario
- National Water Quality Laboratory, Water Quality Branch, Burlington, Ontario
- Quebec Region, Water Quality Branch Laboratory, Longueuil, Quebec

Environmental Protection Service
- Atlantic Region, Chemistry Laboratory, Dartmouth, Nova Scotia
- Pacific Region, Laboratory Services, West Vancouver, British Columbia
- Northern Forest Research Centre, Edmonton, Alberta
- Technical Service Branch, Ottawa, Ontario

Canadian Forestry Service
- Great Lakes Forest Research Centre, Sault Ste. Marie, Ontario
- Laurentian Forest Research Centre, Ste-Foy, Quebec

Department of Fisheries and Oceans

Direction de la recherche, Québec, Québec
Freshwater Institute, Winnipeg, Manitoba

Indian and Northern Affairs Canada

Water Laboratory, Northern Affairs Program, Yellowknife, Northwest Territories

Provincial Government Laboratories

Alberta Environment Centre, Water Analysis and Research Group, Vegreville, Alberta
B.C. Ministry of the Environment, Environmental Laboratory, Vancouver, British Columbia*
Manitoba Department of Environment, Technical Services Laboratory, Winnipeg, Manitoba
New Brunswick Department of Environment, Environmental Laboratory, Fredericton, New Brunswick
Nova Scotia Department of Agriculture and Marketing, Soils and Crops Branch, Truro, Nova Scotia
Ontario Ministry of Environment, Anion Unit, Rexdale, Ontario
Ontario Ministry of Environment, Rivers and Lakes Unit, Rexdale, Ontario
Ontario Ministry of Environment, Thunder Bay, Ontario
Québec Ministère de l'environnement, Section assurance de la qualité, Ste-Foy, Québec
Victoria General Hospital, Environmental Chemistry Laboratory, Halifax, Nova Scotia

Municipal Laboratories

Communauté urbaine de Montréal, Montréal, Québec
Laboratoire C.J. des Baillets, Ville la Salle, Québec

Industrial and Consulting Laboratories

Acres International Ltd., Niagara Falls, Ontario
Association Industrielle Lavale, Pointe-aux-Trembles, Québec
Atlantic Analytical Services Ltd., St. John, New Brunswick
Barringer Magenta Ltd., Rexdale, Ontario
B.C. Research, Chemical Technology Division, Vancouver, British Columbia
Beak Consultants Ltd., Mississauga, Ontario
Bondar Clegg & Co. Ltd., Ottawa, Ontario
Brenda Mines Ltd., Peachland, British Columbia
Chemex Labs (Alberta) Ltd., Calgary, Alberta
Chemex Labs Ltd., North Vancouver, British Columbia
Chemical and Geological Labs Ltd., Edmonton, Alberta
Cominco Ltd., Exploration Research Laboratories, Vancouver, British Columbia
Concord Scientific Corporation, Downsview, Ontario
Dearborn Chemical Co. Ltd., Mississauga, Ontario
Eco-recherches (Canada) Inc., Pointe-Claire, Québec
Enviroclean Ltd., London, Ontario
Enviro-Test Labs, Edmonton, Alberta
Monenco Analytical Laboratories, Calgary, Alberta
Noranda Mines Ltd., Noranda, Quebec
Ontario Hydro, Etobicoke, Ontario
Ontario Research Foundation, Mississauga, Ontario
Shell Canada Ltd., Calgary Research Centre, Calgary, Alberta
Stelco Inc., Hamilton, Ontario

* Participated in Study No. 29 also.

University Laboratories

Dalhousie University, Biology Department, Halifax, Nova Scotia

École Polytechnique de Montréal, Labo du génie de l'environnement, Montréal, Québec

Memorial University of Newfoundland, Chemistry Department, St. John's, Newfoundland

Waterloo University, Department of Earth Science, Waterloo, Ontario

Environnement Canada Environment Canada

Étude nationale interlaboratoire n° 33 de contrôle de la qualité

Les sulfates dans les eaux colorées

V. Cheam et A.S.Y. Chau

ÉTUDE N° 75, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES ET DES TERRES
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1987

(Available in English on request)

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

©Ministre des Approvisionnemens et Services Canada 1987

Nº de cat. En 36-508/75F

ISBN 0-662-94300-7

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
MOT DE LA DIRECTION	vi
LISTE DES SYMBOLES	vii
INTRODUCTION	1
PLAN DE L'ÉTUDE	1
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	1
Produits chimiques	1
Préparation des échantillons	1
Analyses	1
ÉVALUATION DES DONNÉES	1
RÉSULTATS ET DISCUSSION	2
Données combinées des analyses	2
Comparaison des méthodes	3
Classement par rang et erreurs systématiques	9
CONCLUSION	10
REMERCIEMENTS	10
AUTRES PUBLICATIONS SUR DES ÉTUDES NATIONALES INTER-LABORATOIRES FAISANT PARTIE DE LA SÉRIE DE RAPPORTS GÉNÉRAUX	10
ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN COURS	12
RÉFÉRENCES	12
ANNEXE. Liste des participants	13

Tableaux

1. Description des échantillons	1
2. Résultats combinés des sulfates	2
3. Résultats obtenus par chromatographie ionique	3
4. Résultats obtenus par colorimétrie au BMT	6
5. Résultats obtenus par colorimétrie à la calmagite	6
6. Résultats obtenus par turbidimétrie	6

Tableaux (suite)

Page

7. Résultats obtenus par gravimétrie 6
8. Résultats obtenus par titrage au thorin 7
9. Résultats obtenus par d'autres méthodes 7
10. Chromatographie ionique-Classement par rang 9
11. Colorimétrie au BMT-Classement par rang 10
12. Turbidimétrie-Classement par rang 10
13. Gravimétrie-Classement par rang 10
14. Autres méthodes-Classement par rang 10

Illustrations

Figure 1. Graphique pour les échantillons appariés 1 et 2 4
Figure 2. Graphique pour les échantillons appariés 1 et 4 5
Figure 3. Graphique pour les échantillons appariés 4 et 5 5
Figure 4. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 1 et 2 analysés par diverses méthodes 7
Figure 5. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 1 et 4 analysés par diverses méthodes 8
Figure 6. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 4 et 5 analysés par diverses méthodes 8

Résumé

Ce rapport est une étude comparative interlaboratoire du dosage du SO_4 dans des eaux colorées à contamination organique. Quelque 70 laboratoires canadiens ont participé à cette étude qui a porté sur cinq échantillons d'eau non stabilisés. À cause de la présence de matières colorées dans les eaux, certaines méthodes, en particulier la colorimétrie au bleu de méthylthymol, ont donné des résultats trop élevés. D'autres méthodes ont donné de bons résultats, spécialement la chromatographie ionique.

Abstract

This report describes an interlaboratory comparison study for the analysis of SO_4 in organic contaminated coloured waters. Some 70 Canadian laboratories participated in the analysis of five unpreserved water samples. Because of the interference from coloured matter in the waters, some methodologies, in particular the methyl thymol blue colorimetry, were identified as producing results that were biased high. Some other methodologies performed well, particularly ion chromatography.

Mot de la Direction

Cette étude nationale interlaboratoire sur le contrôle de la qualité s'intéresse au dosage des sulfates dans les eaux colorées. Pour les pluies acides, les données sur les sulfates sont importantes. Quelque 70 laboratoires canadiens y ont participé. En raison des interférences causées par les matières colorées présentes dans l'eau, certaines méthodes, en particulier la méthode colorimétrique au bleu de méthylthymol, ont donné des résultats trop élevés. Par contre, ces interférences ont été moins importantes dans le cas d'autres méthodes, notamment de la chromatographie ionique. L'étude a aidé les participants à évaluer la performance de leur laboratoire et les méthodes qu'ils ont employées pour doser les sulfates.

Liste des symboles

n	Nombre de résultats utilisés
$\bar{x}$	Valeur moyenne, $\bar{x} = \Sigma\, x_i/n$
S	Écart-type, $S = \left\{ \dfrac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right\}^{1/2}$
R	Marque indiquant une valeur statistiquement aberrante

Étude nationale interlaboratoire n° 33 de contrôle de la qualité

V. Cheam et A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

Le dosage des sulfates dans les eaux colorées a récemment suscité beaucoup de discussions et de préoccupations,[1à8] en partie à cause de son importance pour l'étude des pluies acides et aussi parce que les résultats obtenus par différentes méthodes d'analyse ne sont pas toujours compatibles en raison de l'interférence causée par les matières colorées présentes dans l'eau. L'étude qui a été effectuée a permis à chaque participant d'analyser des échantillons d'eau colorée et de comparer ses méthodes et ses résultats avec ceux obtenus par d'autres laboratoires.

PLAN DE L'ÉTUDE

Les participants ont reçu cinq échantillons d'eau naturelle avec ou sans ajout dosé (tableau 1), filtrés et ne contenant pas d'agent de conservation. Tous les échantillons ont été gardés à 4 °C jusqu'au moment de l'analyse. Chaque laboratoire a choisi sa propre méthode analytique et a été encouragé à employer au moins une autre méthode.

Tableau 1. Description des échantillons

N° de l'échantillon	Type d'échantillon
1	Eau naturelle avec ajout dosé
2	Mélange d'eau naturelles
3	Eau naturelle (étang sablonneux)
4	Eau naturelle avec ajout dosé
5	Eau naturelle avec ajout dosé

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Produits chimiques

Les réactifs purs suivants, fabriqués par la J.T. Baker Chemical Company, ont été employés : Na_2SO_4, Na_2CO_3 et $NaHCO_3$.

Préparation des échantillons

Tous les récipients, en verre ou en plastique, ont été nettoyés et rincés avec de l'eau chaude du robinet et de l'eau distillée déionisée. Ensuite ils ont été remplis d'eau distillée déionisée et conservés tels quels plusieurs semaines avant d'être utilisés.[9]

Les échantillons ont été prélevés dans les régions de l'Ontario et de l'Atlantique et ensuite filtrés sur du papier filtre de 0.45 μm. Ces échantillons ont servi à préparer, dans de grands récipients en polyéthylène, les mélanges et les échantillons avec ajout dosé. Chaque échantillon a été homogénéisé et divisé en sous-échantillons transvasés dans des bouteilles pour essai de 200 mL, en plastique. Des échantillons pour essai, 5 % ont été choisis au hasard et analysés en vue de confirmer leur homogénéité et leur intégrité.

Analyses

Plusieurs participants ont employé plus d'une méthode pour doser les sulfates. La chromatographie ionique a été utilisée par 31 laboratoires, et la méthode colorimétrique au bleu de méthylthymol (BMT), par 17. D'autres méthodes ont aussi été employées : la colorimétrie à la calmagite (1 laboratoire); la turbidimétrie (10 laboratoires); la gravimétrie (7 laboratoires); le titrage au thorin (1 laboratoire); la colorimétrie au BMT, avec correction pour la couleur (1 laboratoire); l'oxydation aux rayons U.V. et au H_2O_2, suivie de la colorimétrie au BMT (1 laboratoire); la spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma à l'argon ou l'ICAP (1 laboratoire).

ÉVALUATION DES DONNÉES

Pour chaque échantillon, la valeur médiane a été déterminée à l'aide de tous les résultats (sauf les valeurs

«inférieur à») fournis par les participants. L'écart moyen et l'écart-type ont été calculés après le rejet des valeurs aberrantes (marquées d'un R dans les tableaux 3 à 7) selon la méthode de Grubbs.[10] Pour chaque échantillon, les résultats de tous les laboratoires ont été classés par rang d'après la méthode de Youden.[11] Tous les résultats ont été évalués à l'aide du système de marques,[12] comme cela s'est fait dans le cas de nos autres programmes de vérification de la qualité pour le transport à distance des polluants atmosphériques (TADPA) et la Commission mixte internationale (CMI). Cette méthode consiste à classer les résultats en cinq catégories : non marqués, faibles (F), très faibles (TF), élevés (E) et très élevés (TE), comparativement aux valeurs médianes. Comme les médianes constituent souvent une bonne estimation des valeurs réelles dans les échantillons inconnus, cette méthode permet de faire une certaine évaluation de chaque résultat en fonction des valeurs médianes. Par conséquent, les résultats qui ne sont pas marqués sont les plus justes, tandis que ceux qui sont marqués d'un TE ou d'un TF sont plus éloignés de la médiane et jugés moins justes.

Le classement par rang[11,12] permet aussi d'évaluer simultanément les résultats obtenus pour tous les échantillons analysés par la même méthode afin de repérer les laboratoires qui commettent de fortes erreurs systématiques. Les valeurs optimales utilisées pour le classement par rang ont été les suivantes : 2.00 pour la limite inférieure d'utilisation de l'erreur de base acceptable, 0.76 pour l'erreur de base acceptable et 0.20 pour l'accroissement de l'erreur de concentration.

Une autre méthode d'évaluation des données, fondée sur la méthode des échantillons appariés de Youden,[13] a été employée; elle a consisté à évaluer les résultats analytiques appariés ainsi que leurs médianes par rapport aux valeurs théoriques. Ces dernières valeurs ont été obtenues grâce à de nombreuses analyses et recherches internes comportant entre autres le recours à des ajouts multiples dosés[8] et l'élimination de la couleur ainsi que du carbone organique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Données combinées des analyses

Le tableau 2 présente les données combinées obtenues par les participants ainsi que les données statistiques correspondantes pour les échantillons : la moyenne, l'écart-type et la médiane ainsi que la valeur théorique. Comme on peut le voir, l'écart-type est considérable dans le cas de chacun des échantillons, ce qui signifie que les données sont incompatibles.

Tableau 2. Résultats* combinés des sulfates

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2	4.45	2.8	2.3	5.85	9.2
2B	6.5	4.6	5.4	7.1	10.0
3	4.25	2.91	2.47	5.48	7.76
3B	6.8	5.6	7.1	8.2	11.8
4	4.36	3.19	2.45	6.07	8.97
4B	6.6	5.3	6.4	8.1	10.8
4C	4.8	3.5	3.6	6.1	8.7
5	4.55	2.85	2.44	6.19	9.04
5B	6.6	4.2	4.4	6.9	9.7
8	5.0	3.9	4.4	5.1	7.6
10	4.21	2.7	2.05	5.65	8.77
10B	6.15	5.19	6.40	8.10	10.3
12	4.48	2.92	2.42	6.38	9.25
12B	6.39	4.55	5.60	8.24	11.7
13	8.0	7.0	9.0	10.0	13.0
15	4.2	2.7	2.2	5.6	8.9
15B	7.0	4.0	5.0	9.0	13.0
18	4.81	3.29	3.05	6.44	9.71
19	7.4	5.6	7.4	8.5	11.5
19B	4.3	2.7	2.4	5.7	8.5
22	4.7	3.3	3.0	6.2	9.1
23	2.8	4.1	2.4	5.6	8.5
25	5.34	3.79	3.36	6.45	9.84
26	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
29	81.9	2.1	1.6	3.3	7.4
30	5.0	4.0	5.0	6.0	8.0
34	4.27	2.89	2.48	5.79	8.78
41	3.5	2.5	2.0	4.9	8.6
43	4.5	3.4	2.8	5.9	9.0
47	4.2	2.9	3.3	5.9	9.0
47B	3.75	1.55	0.4	5.5	7.75
48	3.7	6.4	8.2	9.7	12.6
51	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
51B	4.3	3.1	2.5	6.1	8.7
52	6.6	5.6	7.1	8.5	9.9
53	3.0	1.2	0.9	5.6	7.9
53B	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
58	6.3	3.4	3.0	6.1	8.9
58B	6.1	3.8	2.2	6.1	9.1
58C	4.1	4.9	4.9	11.5	19.7
60	4.39	2.78	2.35	5.68	8.77
64	4.0	2.6	2.2	5.4	8.3
70	3.99	2.8	2.44	5.54	8.20
70B	7.5	6.5	8.0	9.5	12.0
72	4.0	2.65	2.25	5.45	8.0
72B	3.0	1.0	1.0	5.0	9.5
74	4.1	2.8	2.8	5.4	8.3
85	3.8	3.1	2.5	29.0	8.7
89	4.34	2.72	2.33	5.61	8.5
90	4.03	2.62	2.22	5.61	8.26
96	4.42	2.75	2.54	6.23	9.28

* Une fois l'étude terminée et les données analysées et mises en graphique, deux autres laboratoires ont fait parvenir les résultats suivants, par ailleurs excellents, obtenus par chromatographie ionique :

Labo 31	4.2	2.8	2.8	5.8	8.8
Labo 111	4.3	2.8	2.4	5.9	8.8

Tableau 2 (suite)

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
98	6.0	4.0	5.0	7.0	12.0
100	6.7	5.6	7.6	8.1	10.0
100B	8.6	3.7	2.5	6.5	8.9
102	5.4	5.6	3.0	6.3	9.4
106	5.14	2.66	2.24	5.74	8.52
106B	7.92	5.46	6.94	8.37	11.0
109	5.14	2.91	1.30	9.97	10.19
110	6.27	5.33	7.0	6.63	9.93
112	10.8	8.0	9.6	9.6	14.8
112B	12.0	8.0	10.0	10.0	15.0
119	8.4	5.1	<2.0	<2.0	7.2
120	7.6	6.2	7.8	8.7	11.4
124	5.53	4.08	3.0	6.84	8.7
125	4.34	2.83	2.41	5.81	8.8
128	4.27	2.79	2.33	5.87	8.97
130	4.44	2.94	2.53	5.87	9.76
131	4.2	2.7	2.1	5.6	8.7
132	4.55	2.95	2.5	6.95	9.15
135	2.0	1.0	4.0	5.0	6.0
Nbre tot. laboratoires	70	70	70	70	70
Résultats utilisés (n)	69	69	68	68	69
Moy. ($\bar{x}$)	6.37	3.71	3.79	7.01	9.65
Écart-type (S)	9.39	1.55	2.31	3.13	2.07
Valeur médiane	4.55	3.19	2.54	6.10	9.00
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Cette incompatibilité des données est très évidente lorsque les données pour les échantillons appariés sont mises en graphique (figures 1 à 3). Les points sont très dispersés, et leur intervalle de variation est assez grand. Dans chaque figure, les valeurs théoriques sont représentées par deux segments de droite perpendiculaires dont la longueur correspond à une variation de ±10 %.

Dans les figures 1 à 3, on peut voir que les données combinées pourraient être représentées par une ligne à 45° passant par l'intersection des deux segments, ce qui veut dire que certaines méthodes ou certains laboratoires ont donné des résultats précis, mais entachés d'une erreur systématique. Les erreurs systématiques et l'évaluation de chacune des méthodes seront discutées ci-après plus en détail.

Comparaison des méthodes

Le tableau 3 montre les données des analyses effectuées par chromatographie ionique ainsi que les valeurs statistiques et théoriques qui s'y rapportent. Les résultats supposés sont suivis des marques R, TE, TF, E et F (voir la section Évaluation des données). Pour chacun des échantillons, la valeur moyenne et la valeur médiane concordent bien avec la valeur théorique, ce qui indique que la

Tableau 3. Résultats obtenus par chromatographie ionique

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2	4.45	2.8	2.3	5.85	9.2
3	4.25	2.91	2.47	5.48	7.76
4	4.36	3.19	2.45	6.07	8.97
5	4.55	2.85	2.44	6.19	9.04
10	4.21	2.7	2.05	5.65	8.77
12	4.48	2.92	2.42	6.38	9.25
15	4.2	2.7	2.2	5.6	8.9
18	4.81	3.29	3.05	6.44	9.71
19 B	4.3	2.7	2.4	5.7	8.5
23	2.8 F	4.1 R, E	2.4	5.6	8.5
34	4.27	2.89	2.48	5.79	8.78
47	4.2	2.9	3.3 E	5.9	9.0
51 B	4.3	3.1	2.5	6.1	8.7
58	6.3 R,TE	3.4	3.0	6.1	8.9
60	4.39	2.78	2.35	5.68	8.77
64	4.0	2.6	2.2	5.4	8.3
70	3.99	2.8	2.44	5.54	8.20
72	4.0	2.65	2.25	5.45	8.0
74	4.1	2.8	2.8	5.4	8.3
85	3.8	3.1	2.5	29.0 R, TE	8.7
89	4.34	2.72	2.33	5.61	8.5
90	4.03	2.62	2.22	5.61	8.26
96	4.42	2.75	2.54	6.23	9.28
100 B	8.6 R, TE	3.7	2.5	6.5	8.9
106	5.14	2.66	2.24	5.74	8.52
124	5.53 E	4.08 R, E	3.0	6.84	8.7
125	4.34	2.83	2.41	5.81	8.8
128	4.27	2.79	2.33	5.87	8.97
130	4.44	2.94	2.53	5.87	9.76
131	4.2	2.7	2.1	5.6	8.7
132	4.55	2.95	2.5	6.95	9.15
Nbre tot. laboratoires	31	31	31	31	31
Résultats utilisés (n)	31	31	31	31	31
Moy. ($\bar{x}$)	4.30	2.89	2.47	5.90	8.77
Écart-type (S)	0.45	0.25	0.28	0.41	0.44
Valeur médiane	4.30	2.83	2.44	5.81	8.77
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

plupart des laboratoires ont une bonne performance et que la chromatographie ionique donne des résultats assez justes.

Les résultats du dosage colorimétrique au BMT sont présentés dans le tableau 4. Les valeurs moyennes et médianes indiquent clairement que cette méthode a tendance à donner des valeurs par excès, ce qui confirme les résultats déjà obtenus.[3,8] Le tableau 5 donne les résultats du dosage colorimétrique à la calmagite, qui se rapprochent des valeurs théoriques tout en étant plus faibles. Cette méthode a été employée par un laboratoire seulement.

Le tableau 6 présente les résultats du dosage par turbidimétrie. Ces résultats concordent assez bien avec les valeurs théoriques, mais leur imprécision est généralement assez élevée. Les données du dosage par gravimétrie (tableau 7) sont très peu précises; les valeurs moyennes et médianes indiquent que cette méthode a tendance à donner des valeurs par excès. Les résultats du dosage par titrage au thorin (tableau 8) sont beaucoup plus près des valeurs théoriques que ceux du dosage par colorimétrie au BMT. Les résultats obtenus par d'autres méthodes (colorimétrie au BMT avec correction pour la couleur, colorimétrie au BMT avec traitement préalable des échantillons aux rayons U.V. et au H_2O_2, et spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma à l'argon) figurent au tableau 9. Tous ces résultats sont un peu plus élevés que les valeurs théoriques.

La comparaison des méthodes est clairement illustrée par la figure 4, où les valeurs théoriques et les valeurs médianes des résultats obtenus par chaque méthode pour les échantillons 1 et 2 sont mises en graphique. Chaque valeur théorique est représentée par un segment de droite représentant une variation de ±10 %. L'intersection des deux segments représente donc les valeurs théoriques et constitue le centre de l'ovale représentée dans la figure. Si le périmètre de l'ovale délimite les valeurs acceptables, il est

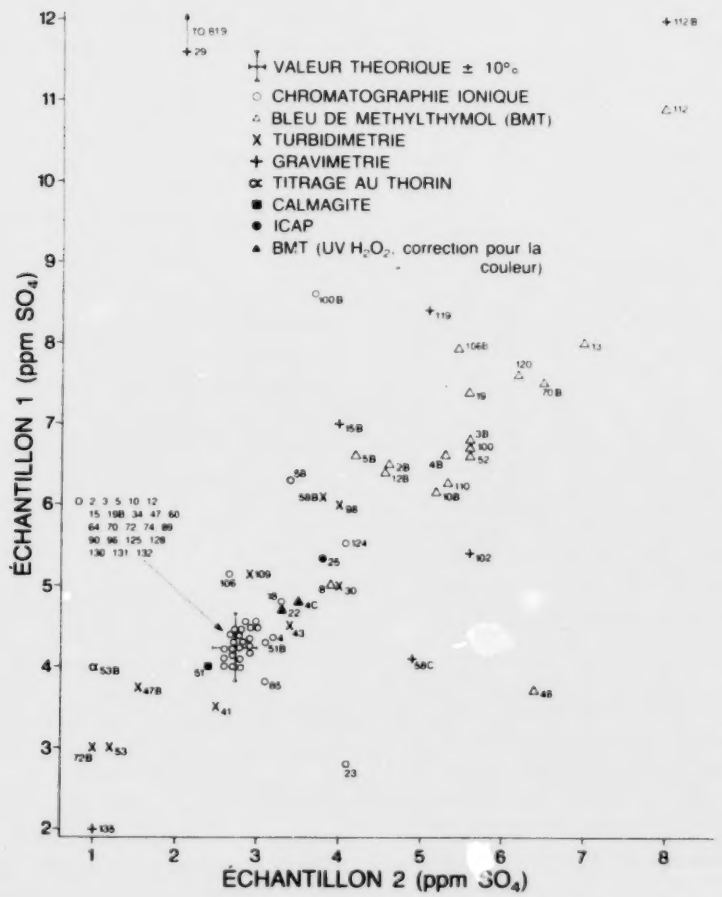

Figure 1. Graphique pour les échantillons appariés 1 et 2.

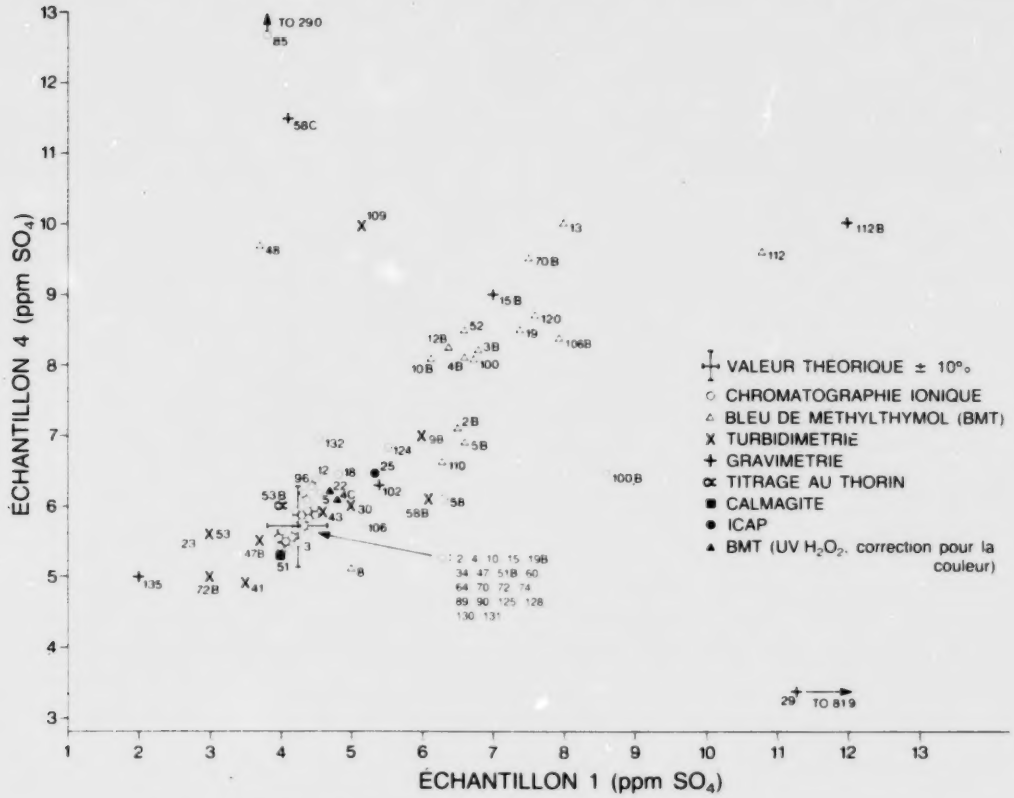

Figure 2. Graphique pour les échantillons appariés 1 et 4.

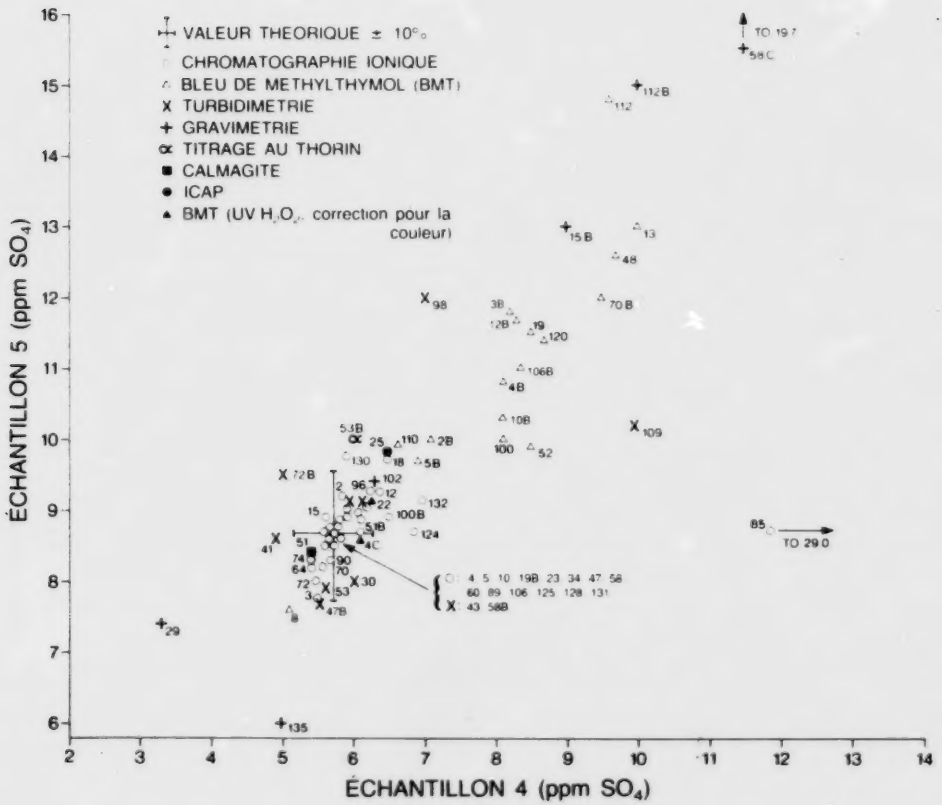

Figure 3. Graphique pour les échantillons appariés 4 et 5.

Tableau 4. Résultats obtenus par colorimétrie au BMT

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
2B	6.5	4.6	5.4	7.1	10.0
3B	6.8	5.6	7.1	8.2	11.8
4B	6.6	5.3	6.4	8.1	10.8
5B	6.6	4.2	4.4 TF	6.9	9.7
8	5.0	3.9 F	4.4 TF	5.1 R, TF	7.6 F
10B	6.15	5.19	6.40	8.10	10.3
12B	6.39	4.55	5.60	8.24	11.7
13	8.0	7.0	9.0 E	10.0	13.0
19	7.4	5.6	7.4	8.5	11.5
48	3.7 R, TF	6.4	8.2	9.7	12.6
52	6.6	5.6	7.1	8.5	9.9
70B	7.5	6.5	8.0	9.5	12.0
100	6.7	5.6	7.6	8.1	10.0
106B	7.92	5.46	6.94	8.37	11.0
110	6.27	5.33	7.0	6.63	9.93
112	10.8 R, TE	8.0 TE	9.6 E	9.6	14.8 E
120	7.6	6.2	7.8	8.7	11.4
Nbre tot. laboratoires	17	17	17	17	17
Résultats utilisés (n)	17	17	17	17	17
Moy. ($\bar{x}$)	6.80	5.59	6.96	8.39	11.06
Écart-type (S)	0.78	1.03	1.44	0.98	1.61
Valeur médiane	6.60	5.60	7.10	8.24	11.00
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Tableau 5. Résultats obtenus par colorimétrie à la calmagite

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
51	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Nbre tot. laboratoires	1	1	1	1	1
Résultats utilisés (n)	1	1	1	1	1
Moy. ($\bar{x}$)	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Écart-type (S)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Valeur médiane	4.0	2.4	1.8	5.4	8.4
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Tableau 6. Résultats obtenus par turbidimétrie

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
26	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0 TF
30	5.0	4.0 E	5.0 TE	6.0	8.0
41	3.5	2.5	2.0	4.9	8.6
43	4.5	3.4	2.8 E	5.9	9.0
47B	3.75	1.55 F	0.4 TF	5.5	7.75
53	3.0	1.2 TF	0.9	5.6	7.9
58B	6.1	3.8	2.2	6.1	9.1
72B	3.0 F	1.0 TF	1.0 F	5.0	9.5
98	6.0 E	4.0 E	5.0 TE	7.0	12.0 R, TE
109	5.14	2.91	1.30	9.97 R, TE	10.19
Nbre tot. laboratoires	10	10	10	10	10
Résultats utilisés (n)	9	9	9	9	9
Moy. ($\bar{x}$)	4.44	2.71	2.29	5.75	8.75
Écart-type (S)	1.20	1.21	1.70	0.67	0.86
Valeur médiane	4.50	2.91	2.00	5.90	9.00
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Tableau 7. Résultats obtenus par gravimétrie

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
15B	7.0	4.0	5.0	9.0 TE	13.0 TE
29	81.9 R, TE	2.1 TF	1.5 TF	3.3 TF	7.4
58C	4.1 TF	4.9	4.9	11.5 TE	19.7 TE
102	5.4	5.6	3.0 F	6.3	9.4
112B	12.0 TE	8.0 TE	10.0 TE	10.0 TE	15.0 TE
119	8.4	5.1	<2.0	<2.0 TF	7.2
135	2.0 TF	1.0 TF	4.0	5.0	6.0 TF
Nbre tot. laboratoires	7	7	7	7	7
Résultats utilisés (n)	7	7	7	7	7
Moy. ($\bar{x}$)	6.48	4.39	4.75	7.52	11.10
Écart-type (S)	3.50	2.31	2.87	3.16	5.01
Valeur médiane	7.00	4.90	4.45	7.65	9.40
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

clair que la chromatographie ionique et la turbidimétrie donnent des résultats acceptables, tandis que les résultats du dosage à la calmagite se trouvent juste en dehors de l'ovale.

Tableau 8. Résultats obtenus par titrage au thorin

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
53B	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Nbre tot. laboratoires	1	1	1	1	1
Résultats utilisés (n)	1	1	1	1	1
Moy. ($\bar{x}$)	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Écart-type (S)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Valeur médiane	4.0	1.0	2.0	6.0	10.0
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

Tableau 9. Résultats obtenus par d'autres méthodes*

N° du laboratoire	Résultats pour chacun des échantillons (mg/L)				
	1	2	3	4	5
4C	4.8	3.5	3.6	6.1	8.7
22	4.7	3.3	3.0	6.2	9.1
25	5.34	3.79	3.36	6.45	9.84
Nbre tot. laboratoires	3	3	3	3	3
Résultats utilisés (n)	3	3	3	3	3
Moy. ($\bar{x}$)	4.95	3.53	3.32	6.25	9.21
Écart-type (S)	0.34	0.25	0.30	0.18	0.58
Valeur médiane	4.80	3.50	3.36	6.20	9.10
Valeur théorique	4.23	2.73	2.4	5.72	8.69

* Labo 4C = colorimétrie au BMT, avec correction pour la couleur.
Labo 22 = traitement préalable des échantillons aux rayons UV/H_2O_2, puis colorimétrie au BMT.
Labo 25 = méthode ICAP (spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma à l'argon).

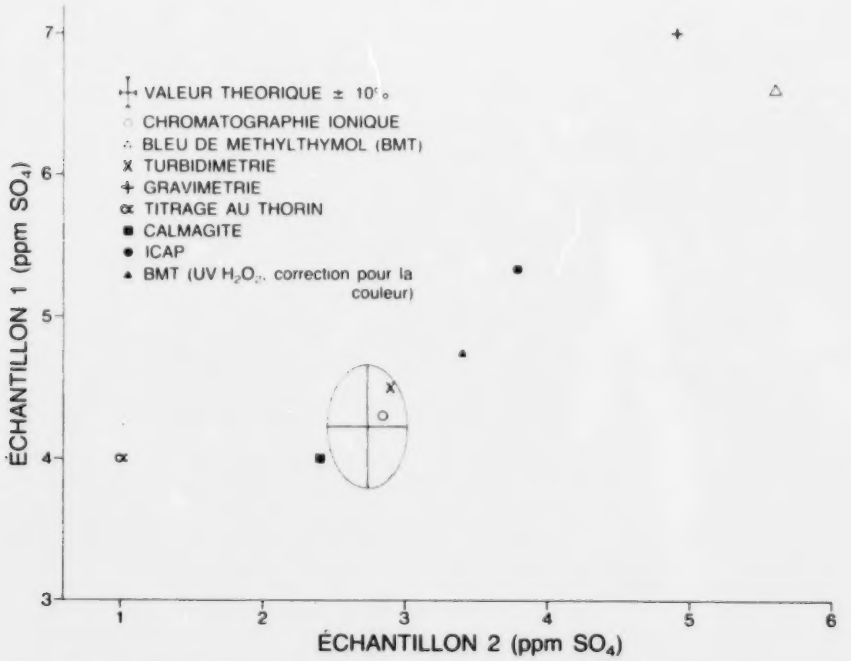

Figure 4. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 1 et 2 analysés par diverses méthodes.

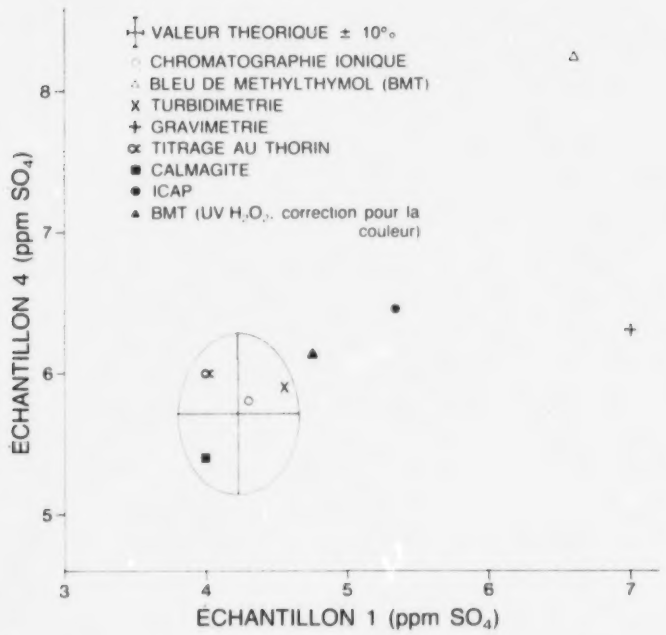

Figure 5. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 1 et 4 analysés par diverses méthodes.

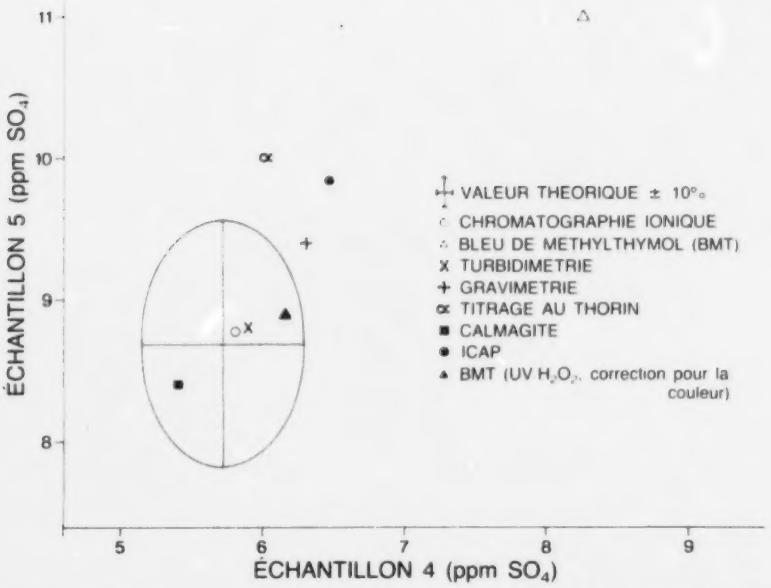

Figure 6. Comparaison de la valeur théorique avec les valeurs médianes pour les échantillons appariés 4 et 5 analysés par diverses méthodes.

Tout comme dans la figure 4, les valeurs médianes et théoriques d'autres échantillons appariés sont mises en graphique dans les figures 5 et 6. Il est facile de voir que la chromatographie ionique et la turbidimétrie donnent systématiquement des résultats acceptables. Il est à noter toutefois que les résultats des dosages par turbidimétrie, même s'ils sont acceptables, sont très imprécis, (tableau 6), notamment en comparaison avec ceux des dosages par chromatographie ionique. Par conséquent, étant donné que, pour être sûres, les données doivent être à la fois précises et justes, la chromatographie ionique est supérieure à la turbidimétrie.

La méthode à la calmagite, employée par le laboratoire nº 51, a également donné de bons résultats; en effet, deux fois sur trois (figures 5 et 6), les valeurs médianes se trouvent à l'intérieur de l'ovale d'acceptabilité. La méthode par titrage au thorin et les méthodes colorimétriques au BMT (oxydation aux rayons U.V. et au H_2O_2 et correction pour la couleur) ont aussi donné des résultats prometteurs. Il est intéressant de noter que la variation des résultats obtenus par titrage était plus aléatoire que celle des résultats des dosages au BMT avec correction pour la couleur; les points correspondant à ces derniers se retrouvent constamment près du quadrant supérieur droit des ovales (figures 4 à 6).

Les trois figures montrent clairement que la méthode au BMT non modifiée a tendance à donner des valeurs par excès, car tous les points se trouvent dans la partie supérieure droite du graphique et sont très éloignés des ovales. On peut aussi observer la même tendance pour la méthode gravimétrique, notamment aux faibles concentrations de sulfates (figures 4 et 5). Lorsque les concentrations sont plus élevées (figure 6), les points qui correspondent aux résultats des dosages gravimétriques sont très près de l'ovale d'acceptabilité, ce qui semble confirmer que cette méthode peut donner des résultats justes aux concentrations élevées.[14] La méthode ICAP donne systématiquement des résultats élevés, mais ils le sont moins que dans le cas de la méthode au BMT.

Classement par rang et erreurs systématiques

Pour chaque méthode, les résultats ont été évalués par la technique du classement par rang.[11,12] Le tableau 10 donne le classement par rang des données obtenues par chromatographie ionique. On a jugé que les résultats fournis par le laboratoire nº 18 comportaient des erreurs systématiques positives (résultats élevés) même si aucun d'entre eux n'avait été marqué (tableau 3). La raison en est que tous les résultats étaient un peu élevés, mais de façon systématique. Ce phénomène a aussi été observé dans d'autres études.[15,16] On a également jugé que les résultats des laboratoires nºs 64 et 72 comportaient des erreurs systématiques négatives (résultats faibles) même si aucun d'entre eux n'avait été marqué (tableau 3).

Dans le cas de la méthode au BMT, le classement par rang (tableau 11) montre que les résultats du laboratoire nº 8, marqués cinq fois dans le tableau 4, comportent des erreurs systématiques négatives. Les résultats du laboratoire nº 13 (marqués une fois) et ceux du laboratoire nº 112 (marqués cinq fois) indiquent l'existence d'erreurs systématiques positives. En ce qui concerne la méthode turbidimétrique, le classement par rang (tableau 12) montre que les résultats du laboratoire nº 98, marqués cinq fois dans le tableau 6, comportent des erreurs systématiques positives.

Les résultats des dosages gravimétriques ne sont pas marqués, mais le classement par rang (tableau 13) indique l'absence d'erreurs systématiques. En ce qui concerne les autres méthodes (tableau 14), les résultats ne sont pas marqués ou ne comportent pas d'erreurs systématiques.

Tableau 10. Chromatographie ionique–Classement par rang

Nº du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nbre d'échantillons	Erreurs systématiques
2	89.0	17.80	5	
3	56.0	11.2	5	
4	106.5	21.3	5	
5	108.0	21.6	5	
10	45.0	9.0	5	
12	114.0	22.8	5	
15	46.0	9.2	5	
18	141.0	28.2	5	Par excès
19 B	55.5	11.1	5	
23	59.5	11.9	5	
34	83.5	16.7	5	
47	103.0	20.6	5	
51 B	97.5	19.5	5	
58	129.0	25.8	5	
60	69.5	13.9	5	
64	16.0	3.2	5	Par défaut
70	41.5	8.3	5	
72	19.5	3.9	5	Par défaut
74	55.0	11.0	5	
85	92.5	18.5	5	
89	53.5	10.7	5	
90	26.5	5.3	5	
96	111.0	22.2	5	
100 B	130.5	26.1	5	
106	62.0	12.4	5	
124	129.0	25.8	5	
125	81.5	16.3	5	
128	76.0	15.2	5	
130	118.5	23.7	5	
131	37.0	7.4	5	
132	127.0	25.4	5	

Pour ce qui est de la méthode colorimétrique à la calmagite et de la méthode par titrage au thorin, employées chacune par un seul laboratoire, il n'y a évidemment pas eu de classement par rang.

Tableau 11. Colorimétrie au BMT–Classement par rang

N° du laboratoire	Range total	Rang moyen	Nbre d'échantillons	Erreurs systématiques
2B	22.5	4.5	5	
3B	52.0	10.4	5	
4B	33.5	6.7	5	
5B	16.5	3.3	5	
8	6.5	1.3	5	Par défaut
10B	26.5	5.3	5	
12B	33.0	6.6	5	
13	18.0	16.2	5	Par excès
19	56.0	11.2	5	
48	61.0	12.2	5	
52	42.5	8.5	5	
70B	70.0	14.0	5	
100	44.0	8.8	5	
106B	49.0	9.8	5	
110	25.0	5.0	5	
112	83.0	16.6	5	Par excès
120	63.0	12.6	5	

Tableau 12. Turbidimétrie–Classement par rang

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nbre d'échantillons	Erreurs systématiques
26	1.0	1.0	1	Données insuffisantes
30	33.0	6.6	5	
41	18.0	3.6	5	
43	29.0	5.8	5	
47B	13.0	2.6	5	
53	12.5	2.5	5	
58B	36.0	7.2	5	
72B	15.5	3.1	5	
98	43.0	8.6	5	Par excès
109	34.0	6.8	5	

Tableau 13. Gravimétrie–Classement par rang

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nbre d'échantillons	Erreurs systématiques
15B	22.0	4.4	5	
29	15.0	3.0	5	
58C	24.0	4.8	5	
102	19.0	3.8	5	
112B	31.0	6.2	5	
119	13.0	3.25	5	
135	9.0	1.8	5	

Tableau 14. Autres méthodes*–Classement par rang

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nbre d'échantillons	Erreurs systématiques
4C	9.0	1.8	5	
22	7.0	1.4	5	
25	14.0	2.8	5	

* Labo 4C = colorimétrie au BMT, avec correction pour la couleur.
Labo 22 = traitement préalable des échantillons aux rayons UV/H_2O_2, puis colorimétrie au BMT.
Labo 25 = méthode ICAP (spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma à l'argon).

CONCLUSION

L'étude interlaboratoire qui a été réalisée a aidé les participants à évaluer leur laboratoire et les méthodes qu'ils ont employées pour doser les sulfates dans l'eau colorée. Les résultats des dosages par chromatographie ionique, par turbidimétrie et par colorimétrie à la calmagite ont été jugés acceptables. Toutefois, les résultats des dosages turbidimétriques manquaient de précision. La méthode colorimétrique au bleu de méthylthymol avait tendance à donner des valeurs par excès.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier de leur participation les directeurs et les analystes des laboratoires dont la liste figure en annexe. Nous remercions également P. Lishman et F. Gorrie, qui ont aidé à préparer et à expédier les échantillons.

AUTRES PUBLICATIONS SUR DES ÉTUDES NATIONALES INTERLABORATOIRES FAISANT PARTIE DE LA SÉRIE DE RAPPORTS GÉNÉRAUX

Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Report Series No. 19*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25,* Direction générales des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Wales. R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Direction générales des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions, *Report Series No. 30*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37,* Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Report Series No. 44*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51,* Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Direction générales des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Agemian, H. et A.S.Y. Chau. 1980. Étude interlaboratoires nº 24 de contrôle de la qualité : analyse de huit herbicides acides dans des échantillons d'eaux douces. *Étude nº 67, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude nationale interlaboratories nº 25 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments humides. *Étude nº 71, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité nº 26 : dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. *Étude nº 68, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude national interlaboratoires nº 27 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés. *Étude nº 72, Séries des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Cheam, V. et A.S.Y. Chau. 1985. Étude nationale interlaboratoires nº 29 de contrôle de la qualité : sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée. *Étude nº 74, Série des rapports généraux*. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN COURS

Aspila, K.I. Étude interlaboratoire nº 22 sur le contrôle de la qualité : le mercure dans le sédiment de référence WQB-1.

Aspila, K.I. Étude interlaboratoire nº 23 sur le contrôle de la qualité : les métaux dans le sédiment de référence WQB-2.

Aspila, K.I., et Agemian, Haig. Étude nationale interlaboratoire nº 28 sur le contrôle de la qualité : l'arsenic et le sélénium dans les sols et les sédiments.

Cheam, V., et Chau, A.S.Y. Étude nationale interlaboratoire nº 30 sur le contrôle de la qualité : les chlorures, les sulfates, les nitrates et les nitrites, la silice réactive et les fluorures dans les eaux naturelles avec ou sans ajout dosé.

Lee, H.B., et Chau, A.S.Y. Étude nationale interlaboratoire nº 31 sur le contrôle de la qualité : analyse des BPC dans les extraits de sédiments et les solutions-étalons.

Lee, H.B., et Chau, A.S.Y. Étude nationale interlaboratoire nº 32 sur le contrôle de la qualité : analyse des insecticides organochlorés.

RÉFÉRENCES

1. Kerekes, J., G. Howell, S. Beauchamp, et T. Pollock. 1982. Characterization of three lake basins sensitive to acid precipitation in central Nova Scotia (juin 1979 à mai 1980). Int. Rev. Gesamten Hydrobiol., 67(5): 679-94.
2. Cheam, V. 1982. Special study on soft and coloured waters pertinent to LRTAP watershed study areas—ionic balance, acidity, alkalinity, major ions and physical parameters—IRQC 88 to 91. Manuscrit nº 61 de l'INRE, AMD-6-82-VC.
3. Kerekes, J., G. Howell, et T. Pollock. 1984. Problems associated with sulfate determination in coloured, humic waters in Kejimkujik National Park, Nova Scotia (Canada). Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol., 22: 1811-17.
4. Underwood, J.K., R.F. McCurdy, et D. Borgal. 1983. Effects of colour interference on ion balances in Atlantic Canada lake waters using methyl thymol blue sulfate results: Some preliminary observations. Dans Workshop Proceedings (Kejimkujik Calibrated Catchments Program), préparé par J. Kerekes, Life Science Centre, Dalhousie University, Halifax (N.-É.) (26 avril 1983).
5. Watt, W.D., C.D. Scott, et W.J. White. 1983. Evidence of acidification of some Nova Scotian rivers and its impact on Atlantic salmon, Salmo salar. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 40(12): 462-73.
6. Kerekes, J., et T. Pollock. 1983. Comment on evidence of acidification of some Nova Scotia rivers and its impact on Altantic salmon, Salmo salar. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 40(12): 2260-61.
7. Underwood, J.K., H.H. Vaughan, J.G. Ogden, III, et C.G. Mann. 1982. Acidification of Nova Scotia lakes II: Ionic balances in dilute waters. Technical Report, Nova Scotia Department of the Environment, Halifax (N.-É.).
8. Cheam, V., A.S.Y. Chau, et S. Todd. 1984. Sulfate in coloured waters: Investigation on methodologies data reliability, and approaches for salvaging historical colorimetric data. Contribution nº 85-95 de l'INRE.
9. Cheam, V., et A.S.Y. Chau. 1982. Manual for biomonthly interregional quality control studies. Manuscrit nº 48 de l'INRE, AMD-6-82-VC.
10. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1):1.
11. Youden, W.J. 1969. Ranking laboratories by round robin tests. Dans Precision Measurement and Calibration. Préparé par Harry H. Ku, NBS Special Publication 300, Vol. 1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., p 165-9 à 169-13.
12. Clark, J.L. 1981. Evaluation of performance of laboratories determining water quality constituents through natural water samples whose true values are unknown. Dans Summary of Conference Presentations, Envirometrics 81, Alexandria, Virginia (8 au 10 avril), p. 54-55.
13. Youden, W.J. 1969. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. Ind. Qual. Control, 15: 24.
14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1975. 14e édition. Am. Public Health Assoc., Am. Water Works Assoc., Water Pollut. Control Fed., Washington, D.C.
15. Cheam, V., et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoire nº 26 de contrôle de la qualité : Dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. *Étude nº 68, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
16. Cheam, V., et A.S.Y. Chau. 1985. Étude nationale interlaboratoire nº 29 de contrôle de la qualité : Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée. *Étude nº 74, Série des rapports généraux*, Institut national de recherche sur les eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

ANNEXE

LISTE DES PARTICIPANTS

Agriculture Canada

Centre de recherche forestière de Terre-Neuve (St. John's, T.-N.)

Environnement Canada

Service de la conservation de l'environnement
- Institut national de recherche en hydrologie, laboratoire de River Road (Ottawa, Ontario)
- Laboratoire national de la qualité des eaux, Direction de la qualité des eaux (Burlington, Ontario)
- Région de l'Atlantique, laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Moncton, N.-B.)
- Région du Québec, laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Longueuil, Québec)

Service de la protection de l'environnement
- Centre de recherche forestière du Nord (Edmonton, Alberta)
- Direction des services techniques (Ottawa, Ontario)
- Région de l'Atlantique, laboratoire de chimie (Dartmouth, N.-É.)
- Région du Pacifique, Services de laboratoire (Vancouver Ouest, C.-B.)

Service canadien des forêts
- Centre de recherche forestière des Grands lacs (Sault Ste. Marie, Ontario)
- Centre de recherche forestière des Laurentides (Ste-Foy, Québec)

Ministère des Pêches et Océans

Direction de la recherche (Québec, Québec)
Institut des eaux douces (Winnipeg, Manitoba)

Ministère des Affaires indiennes et du Nord

Laboratoire de l'eau, Programme des affaires du Nord (Yellowknife, T.N.-O.)

Laboratoires des gouvernements provinciaux

Alberta Environment Centre, Water Analysis and Research Group (Vegreville, Alberta)
Ministère de l'Agriculture et du Marketing de la Nouvelle-Écosse, Soils and Crops Branch (Truro, N.-É.)
Ministère de l'Environnement de la Colombie-Britannique, Environmental Laboratory (Vancouver, C.-B.)*
Ministère de l'Environnement du Manitoba, Technical Services Laboratory (Winnipeg, Manitoba)
Ministère de l'Environnement du Nouveau-Brunswick, Environmental Laboratory (Fredericton, N.-B.)
Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Anion Unit (Rexdale, Ontario)
Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Rivers and Lakes Unit (Rexdale, Ontario)
Ministère de l'Environnement de l'Ontario (Thunder Bay, Ontario)
Ministère de l'Environnement du Québec, Section assurance de la qualité (Ste-Foy, Québec)
Victoria General Hospital, Environmental Chemistry Laboratory (Halifax, N.-É.)

Laboratoires municipaux

Communauté urbaine de Montréal (Montréal, Québec)
Laboratoire C.J. des Baillets (Ville la Salle, Québec)

Laboratoires industriels et consultants

Acres International Ltd. (Niagara Falls, Ontario)
Association Industrielle Laval (Pointe-aux-Trembles, Québec)
Atlantic Analytical Services Ltd. (Saint John, N.-B.)
Barringer Magenta Ltd. (Rexdale, Ontario)
B.C. Research, Chemical Technology Division (Vancouver, C.-B.)
Beak Consultants Ltd. (Mississauga, Ontario)
Bondar Clegg & Co. Ltd. (Ottawa, Ontario)
Brenda Mines Ltd. (Peachland, C.-B.)
Chemex Labs (Alberta) Ltd. (Calgary, Alberta)
Chemex Labs Ltd. (North Vancouver, C.-B.)
Chemical and Geological Labs Ltd. (Edmonton, Alberta)
Cominco Ltd., Exploration Research Laboratories (Vancouver, C.-B.)
Concord Scientific Corporation (Downsview, Ontario)
Dearborn Chemical Co. Ltd. (Mississauga, Ontario)

---

* Ce laboratoire a également participé à l'étude nº 29.

Eco-recherches (Canada) Inc. (Pointe-Claire, Québec)
Enviroclean Ltd. (London, Ontario)
Enviro-Test Labs (Edmonton, Alberta)
Hydro-Ontario (Etobicoke, Ontario)
Monenco Analytical Laboratories (Calgary, Alberta)
Noranda Mines Ltd. (Noranda, Québec)
Ontario Research Foundation (Mississauga, Ontario)
Shell Canada Ltd., Calgary Research Centre (Calgary, Alberta)
Stelco Inc. (Hamilton, Ontario)

Laboratoires universitaires

École Polytechnique de Montréal, Laboratoire du génie de l'environnement (Montréal, Québec)
Université Dalhousie, Département de biologie (Halifax, N.-É.)
Université Memorial de Terre-Neuve, Département de chimie (St. John's, T.-N.)
Université de Waterloo, Département des sciences de la terre (Waterloo, Ontario)